

貝殻を用いた東京湾沿岸域の微量元素汚染調査に関する初期検討

染矢雅之, 山崎正夫, 佐藤綾子

【要約】本稿では、研究段階初期に実施した貝殻中微量元素の分析法に関する検討、及び東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度の比較に関する検討の結果について報告する。

【目的】

二枚貝の貝殻中の微量元素組成は、その個体がこれまでに生活してきた環境中の微量元素組成の積分値を反映することが示唆されており、貝殻は採取地域の水環境の中長期的な微量元素汚染の指標として有用な試料と考えられる。そこで当研究所では、今後、東京湾沿岸域から広域的に採取した二枚貝の殻を用いた微量元素汚染モニタリングを展開することを計画している。本稿では、研究段階初期に実施した貝殻中微量元素の分析法に関する検討、及び東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中の微量元素濃度を比較した結果について報告する。

【方法】

貝殻中微量元素の分析法に関する検討

試料として、東京湾沿岸から採取したコウロエンカワヒバリガイ (*Xenostrobus securis*) の殻 0.5-0.8g を用いた。

貝殻の元素分析の主な工程は、洗浄、酸分解、Ca²⁺などの除去（貝殻の主成分は炭酸カルシウム、Ca²⁺は ICP-MS 測定の妨害因子のため除去が必要。）から成る。本研究で検討した貝殻中微量元素の分析法の手順を図 1 に示す。図 1 に示す分析の結果得られた最終検液を ICP-MS で測定し、51 元素（Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Pb, U）について定性・定量した。

以上の分析法に基づいた (1) 貝殻と海水の酸分解溶液に標準溶液を添加した 51 元素の添加回収試験、(2) 全分析工程を通じた貝殻の二重測定、および (3) カルシウムイオンの除去率の確認試験を実施し、その分析精度を評価した。

東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度の比較

東京湾沿岸域の 2 地点（地点 A と地点 B）から採取したコウロエンカワヒバリガイの貝殻（各地点 10 検体、貝殻重量は 0.5-0.7g/個体）と海水試料（各 1 検体、100mL を孔径 0.45μm メンブレンフィルターでろ過）中の微量元素濃度を分析し（水試料も貝殻と同様の手順で酸分解、キレートカラム処理を実施）、ICP-MS で定性・定量した。得られた微量元素濃度を地点間と媒体間で比較した。

【結果の概要】

貝殻中微量元素の分析法に関する検討

貝殻と海水の溶解溶液に 51 元素の標準溶液（10ppb）を添加し、PA-1 カラムに通液させた場合の添加回収試験を実施した結果、本分析手法では Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Ag, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb の 24 元素が測定可能であることが示された（回収率：58.9-114%）。また、貝殻を用いた二重測定（1 対の貝殻中元素濃度が同じと仮定して、貝殻の片方ごとに分析）の結果、分析値のばらつきは 30%以下と良好であった。なお、PA-1 カラムによる Ca の除去率は 99.999%以上（残存する Ca 濃度は数十 ppb 程度）と良好であった（貝殻は 0.5g 程度使用）。

東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度の比較

東京湾の 2 地点（地点 A と地点 B）から採取したコウロエンカワヒバリガイ（各 10 検体）の殻と水試料（各 1 検体）を対象に、検討した分析法を用いて微量元素（24 元素）分析を実施した。貝殻試料の分析結果を表 1 に、水試料の分析結果を表 2 にそれぞれ示す。結果として、両地点の貝殻と水試料の元素濃度順位、濃度傾向は概して一致することが示された（表 1, 2）。このことは、貝殻中の微量元素組成は、その個体が生息する環境水中の微量元素組成を反映することを示唆しており、貝殻試料が海水の微量元素汚染の有用な指標になると考えられた。

一方で、個別の微量元素濃度に着目すると、Cd と Pb 濃度は、貝殻試料と水試料ともに、地点 A の濃度が高い点は一致するものの、Cd では貝殻試料、Pb では水試料においてより大きな地点間の濃度差が認められた（表 1, 2）。この原因として、水試料は採取時の瞬間の汚染濃度を反映するのに対して、貝殻は一定期間の平均汚染濃度を反映することが要因と考えられる。この考えについて検証するため、今後、複数地点で貝類の成長に合わせた定期的な採水を行い、その平均微量元素濃度と貝殻中の微量元素濃度を比較評価する予定である。



図1 貝殻中微量元素の分析法の手順

表1 コウロエンカワヒバリガイの殻から検出された元素濃度 (ng/g) の比較

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ag
地点A (中央値)	15171	19	49	492	799	3.5	17	0.91
地点B (中央値)	6944	13	44	316	403	2.0	5.5	0.82
	Cd	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
地点A (中央値)	3.4	2.9	2.3	0.36	1.8	0.34	0.074	0.49
地点B (中央値)	0.97	3.1	2.3	0.31	1.6	0.23	0.054	0.31
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
地点A (中央値)	0.056	0.35	0.071	0.18	0.022	0.15	0.022	38
地点B (中央値)	0.035	0.17	0.036	0.087	0.010	0.057	0.008	26

地点A

Mn>Zn=Cu>Ni=Pb=Co=Mo>Y=Cd=La=Ce=Nd>Ag=Gd=Pr=Dy=Sm=Er=Yb>Eu=Ho=Tb=Tm=Lu

地点B

Mn>Zn=Cu>Ni=Pb=Co=Mo=La=Ce=Y=Nd=Cd>Ag=Pr=Gd=Sm=Dy>Er=Yb=Eu=Ho=Tb=Tm=Lu

表2 海水試料から検出された元素濃度 (ng/ml) の比較

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ag
地点A	92	0.089	1.9	0.85	8.1	0.011	1.6	0.00074
地点B	68	0.048	-	1.5	12	0.0092	1.4	0.0016
	Cd	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
地点A	0.023	0.0024	0.0045	0.00053	0.0032	0.00071	0.00017	0.023
地点B	0.014	0.0047	0.0037	0.00080	0.0035	0.00089	0.00017	0.015
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
地点A	0.00062	0.0014	0.00042	0.0019	0.00034	0.0034	0.00065	0.33
地点B	0.00062	0.0011	0.00033	0.0013	0.00021	0.0023	0.00057	0.11

地点A

Mn>Zn=Ni=Mo=Cu>Pb=Co=Gd=Cd=Y>Ce=Yb=Nd=La=Er=Dy>Sm=Ag=Lu=Tb=Pr=Ho=Tm=Eu

地点B

Mn>Zn=Ni>Cu=Mo>Pb=Co=Gd=Cd=Y>La=Ce=Nd=Yb=Ag=Er=Dy>Sm=Pr=Lu=Tb=Ho=Tm=Eu